

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R) File 351:DERWEN WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012291509 **Image available**

WPI Acc No: 99-097615/199909

XRAM Acc No: C99-029024

XRPX Acc No: N99-071049

Separating components of composite glass pane - by thermal treatment to remove plastic layer, especially for solar cell recovery from solar module

Patent Assignee: PILKINGTON SOLAR INT GMBH (PIHL); WAMBACH K (WAMB-I);
ASE ANGEWANDTE SOLARENERGIE GMBH (ASEA-N)

Inventor: STOETZEL E; WAMBACH K

Number of Countries: 026 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 893250	A1	19990127	EP 98113527	A	19980720	B32B-035/00	199909 B
DE 19731160	A1	19990128	DE 1031160	A	19970721	C10B-053/00	199910
DE 19731160	C2	19990527	DE 1031160	A	19970721	C10B-053/00	199925
JP 11165150	A	19990622	JP 98237908	A	19980721	B09B-003/00	199935

Priority Applications (No Type Date): DE 1031160 A 19970721

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------	-------	-------------	--------

EP 893250	A1	G	10				
-----------	----	---	----	--	--	--	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11165150	A	23					
-------------	---	----	--	--	--	--	--

Abstract (Basic): EP 893250 A

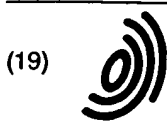
A process for separation of the components of a composite glass pane, having one or more inorganic glass panes bonded to a plastic layer, involves heat treating the pane in a gas atmosphere by heating at not more than 50 deg. C/min to at least 300 deg. C and holding at this temperature until the plastic layer is decomposed and/or evaporated. Also claimed is apparatus for carrying out the above process.

USE - The process is used for thermal treatment of composite glass panes having (i) one or more panes of soda-lime silicate glass or borosilicate glass; (ii) one or more plastic layers of aliphatic or aromatic polyurethanes, polyvinylbutyral, ethylene vinyl acetate, acrylic acid derivatives (e.g. n-butyl acrylate), epoxides and/or silicones; (iii) electrical components such as aerial elements, heater elements, alarms and/or solar energy conversion elements; (iv) solar cells, especially of silicon, copper-indium diselenide, gallium arsenide or cadmium telluride; or (v) one or more further glass panes bonded to the plastic layer, especially spacer-containing insulating glass panes or composite safety glass panes (claimed). The process is particularly useful for recycling of photovoltaic solar modules.

ADVANTAGE - The process produces reduced heating of sensitive components (e.g. solar cells), thus allowing their non-destructive recovery.

Pub #
EP 4 111 651 50 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Eur päisches Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 893 250 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 35/00**, B09B 5/00

(21) Anmeldenummer: 98113527.0

(22) Anmeldetag: 20.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Wambach, Karsten Dr.
40885 Ratingen (DE)
• Stötzel, Eberhard Dr.
46348 Raesfeld (DE)

(30) Priorität: 21.07.1997 DE 19731160

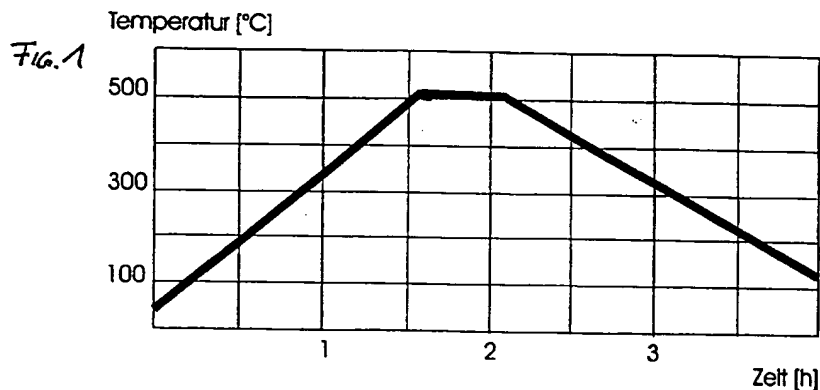
(74) Vertreter: Tönhardt, Marion, Dr.
Forrester & Boehmert,
Franz-Joseph-Strasse 38
80801 München (DE)

(71) Anmelder: Wambach, Karsten Dr.
40885 Ratingen (DE)

(54) **Verfahren zum Trennen der Komponenten einer Verbundglasscheibe**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Trennen der Komponenten einer Verbundglasscheibe, welche zumindest aus einer anorganischen Glasscheibe und einer mit dieser verbundenen Kunststoffschicht besteht, bei dem die Verbundglasscheibe in einer Gasatmosphäre thermisch behandelt wird. Damit zumindest ein Teil der Komponenten der Verbundglasscheibe zerstörungsfrei wiedergewonnen werden kann,

schlägt die Erfindung vor, daß die Verbundglasscheibe in einer Aufheizphase mit einer maximal 50°C/min betragenden Aufheizrate auf eine Endtemperatur von mindestens 300°C aufgeheizt wird, und daß die Verbundglasscheibe in einer Haltephase auf der Endtemperatur gehalten wird, bis die Kunststoffschicht im wesentlichen thermisch zersetzt und/oder verdampft ist.



EP 0 893 250 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen der Komponenten einer Verbundglasscheibe, welche zumindest aus einer anorganischen Glasscheibe und einer mit dieser verbundenen Kunststoffschicht besteht, bei dem die Verbundglasscheibe in einer Gasatmosphäre thermisch behandelt wird.

Ein solches Verfahren ist aus dem Statusreport 1996, Photovoltaik, Berichtsnummer 76, "Untersuchungen zu den technischen Möglichkeiten der Verwertung und des Recyclings von Solarmodulen auf Basis von kristallinem und amorphem Silizium", des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, bekannt. Zur Trennung von photovoltaischen Solarmodulen mit in einer Ethylenvinylacetat-Folie eingebetteten Solarzellen wird darin vorgeschlagen, die Solarmodul-Verbundglasscheibe mittels Heißluft auf Temperaturen zwischen 150 und 250°C zu erwärmen, wodurch eine deutlich verringerte Glashaftung des Kunststoffes erreicht wird. Das rasche Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von 250°C wird für bestimmte Materialien als problematisch angesehen.

Die thermische Zersetzung wird auch von T M Brunton et al in "Re-Cycling of High Value, High Energy Content Components of Silicon PV Modules", veröffentlicht in 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, April 1994, als kritisch angesehen, insbesondere in bezug auf die Auswirkungen auf Solarzellen, da der verkohlende Kunststoff den Silizium-Wafer vollständig unbrauchbar mache.

Eine weitere Möglichkeit, die Komponenten von Verbundglasscheiben zu trennen, ist in der DE 44 18 573 C1 offenbart, gemäß der vorgesehen ist, die aufzubereitenden Verbundglasscheiben zunächst in einem Wirbelbettöfen bei ca. 450 bis 500°C zu erhitzen und dann abzuschrecken, wobei die Glasbestandteile zerbrechen und hiernach ausgesiebt werden.

Es wäre wünschenswert, die Komponenten einer Verbundglasscheibe so zu trennen, daß zumindest ein Teil von ihnen zerstörungsfrei wiedergewonnen werden kann und zur Weiterverwendung geeignet ist. Dies gilt insbesondere für Verbundglasscheiben, die zusätzliche Komponenten enthalten, wie beispielsweise Solarzellen.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Trennen der Komponenten einer Verbundglasscheibe zur Verfügung zu stellen, bei dem die Belastung der sensitiven Komponenten der Verbundglasscheibe durch die thermische Behandlung verringert wird, so daß zumindest ein Teil der Verbundglasscheibe zerstörungsfrei wiedergewonnen werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche. Vorrichtungen, die besonders zum

Durchführen des Verfahrens geeignet sind, sind in den Ansprüchen 27 bis 30 angegeben.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die Verbundglasscheibe, bei der mindestens eine anorganische Glasscheibe - gegebenenfalls über einen haftvermittelnden Kleber - mit einer Kunststoffschicht verbunden ist, mit einer maximal 50°C/min betragenden Aufheizrate auf eine Endtemperatur von mindestens 300°C aufgeheizt wird. Bevorzugt wird dabei mit einer Aufheizrate von maximal 30°C/min, insbesondere von maximal 5°C/min gearbeitet. Es versteht sich, daß der Aufheizvorgang im Normalfall von Raumtemperatur ausgeht. Im Anschluß an die Aufheizphase wird erfindungsgemäß die Verbundglasscheibe in einer Haltephase auf der Endtemperatur gehalten, bis die Kunststoffschicht im wesentlichen thermisch zersetzt und/oder verdampft ist.

Im wesentlichen thermisch zersetzt und/oder verdampft meint im Rahmen der Erfindung, daß die zu Beginn der Behandlung vorhandene Kunststoffschicht praktisch vollständig, das heißt typischerweise zu mindestens 95%, von der Glasscheibe entfernt ist oder so zersetzt ist, daß die Zersetzungsprodukte auf einfache Weise von der Glasscheibe mechanisch entfernbar sind, z.B. durch Abbürsten, Abblasen oder Abwischen.

Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß die thermische Trennung der Komponenten einer Verbundglasscheibe in einer Gasatmosphäre mit gezielt ausgewählter Aufheizrate sowie einer Haltephase nach Erreichen der Endtemperatur, durch die im allgemeinen eine gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht wird, eine geringere thermische Belastung der Verbundglasscheibe und insbesondere von darin zusätzlich angeordneten Komponenten, wie beispielsweise Solarzellen, bewirkt.

Bei Versuchen mit Verbundglasscheiben mit in einer Kunststoffschicht eingebetteten Solarzellen aus polykristallinem Silizium hat sich überraschenderweise gezeigt, daß sich nicht nur die Glasscheiben unzerstört zurückgewinnen lassen, sondern daß auch die Solarzellen nur geringfügige Veränderungen durch die erfindungsgemäße Behandlung erfahren. Die freigelegten Solarzellen waren unmittelbar nach der Behandlung bzw. nach einer Reinigung und Ätzung zum Siliziumwafer und nach Neuprozessierung zur Solarzelle wieder zum Umwandeln von Strahlungsenergie in elektrische Energie nutzbar.

Für einige Verbundglasscheibenarten, insbesondere solche, die eine Kunststoffschicht mit einer hohen thermischen Stabilität aufweisen, z.B. aus Silikon, ist es zweckmäßig, auf eine Endtemperatur von mindestens 600°C aufzuheizen.

Die Länge der Haltephase bei der Endtemperatur richtet sich danach, wie weit die Trennung der Komponenten der Verbundglasscheibe beim Erreichen der Endtemperatur bereits fortgeschritten ist. Ihre Länge kann im Extremfall wenige Sekunden betragen. Sie hat jedoch im Normalfall eine Dauer von mindestens 5 min.

Bevorzugt wird in der Aufheizphase zum überwiegenden Teil eine konstante Aufheizrate eingestellt. Es kann jedoch auch sinnvoll sein, in der Aufheizphase mindestens eine zusätzliche Haltephase mit im wesentlichen konstanter oder gar geringfügig absinkender Temperatur einzulegen.

Nach dem Abschluß der Zersetzung und/oder Verdampfung der Kunststoffschicht am Ende der Haltephase erfolgt ein Abkühlen der verbleibenden Komponenten der Verbundglasscheibe, typischerweise bis auf Raumtemperatur. Zur Reduzierung thermisch induzierter Spannungen wird bevorzugt mit einer den Betrag von 50°C/min nicht überschreitenden Abkühlrate gearbeitet. Besonders bevorzugt ist, daß der Betrag der Abkühlrate 30°C/min, insbesondere 5°C/min, nicht überschreitet.

In der Regel wird das Abkühlen mit im wesentlichen konstanter Abkühlrate erfolgen. Auch für die Abkühlphase kann es allerdings vorteilhaft sein, mindestens eine Haltephase mit im wesentlichen konstanter Temperatur einzulegen.

Die thermische Behandlung der Verbundglasscheibe erfolgt zumindest in der Aufheizphase und/oder in der Haltephase vorteilhafterweise in einer ein Oxidationsmittel für die Kunststoffschicht enthaltenden Gasatmosphäre. Die genaue Zusammensetzung der einzustellenden Gasatmosphäre hängt von der Art und dem Aufbau der Verbundglasscheibe, die behandelt werden soll, ab. Ist beispielsweise die Verbundglasscheibe im technischen Sinne unproblematisch, enthält sie also keine wärmeempfindlichen elektrischen Einrichtungen oder dergleichen, kann es völlig ausreichend sein, die Verbundglasscheibe in Luft aufzuheizen und innerhalb der Haltephase thermisch zu behandeln. Um die Oxidation der Kunststoffanteile der Verbundglasscheibe zu begünstigen, kann jedoch in der Aufheizphase und/oder der Haltephase auch in einer mit Sauerstoff angereicherten Gasatmosphäre gearbeitet werden. Hierbei ist allerdings Vorsicht geboten, da der Einsatz von Sauerstoff zu einer verstärkten exothermen Reaktion führen kann, die schwer kontrollierbar ist und bis zum Schmelzen der Glasscheiben führen kann. Daher wird vorteilhafterweise, wenn der in der Gasatmosphäre (in der Luft) enthaltene Sauerstoff in der Aufheizphase verbrennt, dieser nur in geringen und wohl dosierten Mengen nachgeliefert. Dieses Vorgehen kann zwar zunächst zu einer stärkeren Karbonisierung der Kunststoffe führen, erleichtert aber die Temperatursteuerung. Wenn der Kunststoff weitgehend zersetzt ist, kann der Sauerstoffgehalt der Gasatmosphäre wieder erhöht werden, ohne daß es zu störenden exothermen Reaktionen kommt.

Neben Sauerstoff kann der Gasatmosphäre als Oxidationsmittel auch mindestens eines der Gase CO₂, H₂O, SO₂, SO₃, O₃, NO₂ oder Cl₂ zugesetzt werden. Dabei vereinfacht es das Behandlungsverfahren, wenn in der Aufheizphase und der Haltephase sowie gegebenenfalls in der Abkühlphase der Gasatmosphäre eine

im wesentlichen gleich zusammengesetzte Gas Mischung zugeführt wird.

Um im Falle der thermischen Behandlung von Solarmodulen oder dergleichen eine besonders schonende Oxidation des Kunststoffmaterials ohne nennenswerte Korrosion der Metalle der Leiterbahnen und der Solarzellen zu erhalten, sollten in diesem Falle möglichst Reaktionsbedingungen eingestellt werden, die zu einem selektiven Angriff auf das Kunststoffmaterial führen. Dazu wird beispielsweise Sauerstoff unter definierten Bedingungen in geringen Konzentrationen der Gasatmosphäre zugesetzt. Der Sauerstoffanteil an der Gasatmosphäre wird typischerweise zwischen 2 und 25 Vol.% eingestellt. Eine Reduzierung des Sauerstoffanteils, beispielsweise am Anfang der Aufheizphase, kann beispielsweise indirekt durch das Beimischen von Argon, Stickstoff oder anderen Inertgasen erfolgen, aber auch durch das Beimischen reduzierender Gase, wie Ammoniak, Erdgas bzw. seiner Komponenten oder Wasserstoff, die dann in der Gasatmosphäre vorverbrannt werden. Die dabei entstehende Wärme kann direkt für die Ofenbeheizung genutzt werden. Bevorzugt enthält die der Gasatmosphäre während der thermischen Behandlung der Verbundglasscheibe zugeführte Gas Mischung mindestens ein Oxidationsmittel mit einem Anteil von 1 - 30 Vol.% und mindestens ein Inertgas mit einem Anteil von 70 - 99 Vol.%.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit und der Verlauf der Zersetzungsreaktionen kann bei Bedarf auch dadurch gesteuert werden, daß die Verbundglasscheibe zumindest zweitweise bei Unterdruck thermisch behandelt wird.

Das Verfahren nach der Erfindung kann gezielt beeinflusst, insbesondere abgekürzt werden, wenn zumindest das Aufheizen der Verbundglasscheibe in Anwesenheit eines die Zersetzung der Kunststoffschicht beeinflussenden Reaktionshilfsmittels (z.B. eines Katalysators oder einer die Zersetzung der Kunststoffschicht fördernden Chemikalie) durchgeführt wird. Zweckmäßigerweise wird dazu vor dem Aufheizen der Verbundglasscheibe das Reaktionshilfsmittel auf die freiliegenden Randbereiche der Kunststoffschicht aufgetragen. Alternativ kann das Reaktionshilfsmittel der Gasatmosphäre als flüchtige Verbindung zugesetzt werden. Das Reaktionshilfsmittel kann gegebenenfalls auch als Inhibitor wirken, das die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Wärmetönung der Reaktion steuert. Als Reaktionshilfsmittel ist insbesondere eine sauer oder alkalisch wirkende Verbindung wie SO₂, AlCl₃, NH₃ oder CaO geeignet. Vorzugsweise beträgt der Anteil eines gasförmigen Reaktionshilfsmittels in der der Gasatmosphäre zugeführten Gas Mischung 0,01 - 5 Vol.%.

Die Trennung der Komponenten der Verbundglasscheibe kann dadurch unterstützt werden, daß an der Verbundglasscheibe vor Beginn der Aufheizphase Einrichtungen zur mechanischen Separierung der einzelnen Komponenten angebracht, insbesondere am Rand

in die Kunststoffschicht eingedrückt werden. Die hierdurch erzeugbare elastische Vorspannung erleichtert das Eindringen der Gasatmosphäre in die Verbundglasscheibe und kann zu einer beschleunigten Zersetzung der Kunststoffschicht führen.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch entsprechende Regelung der Zusammensetzung der Gasatmosphäre sowie ihrer Temperatur darauf zu achten, daß keine zu starke exotherme Reaktion erfolgt, die zu Flammenbildung im Randbereich der Verbundglasscheibe führt. Dies würde zu starken Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung im Ofen und innerhalb der Verbundglasscheiben führen und die Erreichung des Ziels einer Wiederverwertbarkeit von deren Komponenten gefährden.

Das Verfahren wird mit besonderem Vorteil zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben eingesetzt, bei denen mindestens eine Glasscheibe aus Kalknatronsilikatglas oder Borosilikatglas besteht. Eine andere bevorzugte Anwendung besteht in der thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben mit einer Kunststoffschicht, die aus aliphatischen oder aromatischen Polyurethanen, Polyvinylbutyral, Ethylenvinylacetat, Acrylsäurederivaten, wie n-Butylacrylat, Epoxiden, Silikonen oder Gemischen daraus bestehen. Auch für die Behandlung von Verbundglasscheiben, welche als weitere Komponenten elektrische Einrichtungen wie Antennenelemente, Heizelemente, Alarmgeber und/oder Solarenergie-Umwandlungselemente enthalten, ist das Verfahren geeignet.

Besondere Vorteile ergeben sich bei der erfindungsgemäßen thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben mit auf der Kunststoffschicht aufliegenden und/oder in dieser eingebetteten Solarzellen, wobei die Solarzellen insbesondere aus Silizium, Kupfer-Indium-Diselenid, Galliumarsenid oder Cadmiumtellurid bestehen.

Auch Verbundglasscheiben, insbesondere Verbundsicherheitsglasscheiben, bei denen auf die Kunststoffschicht mindestens eine weitere Glasscheibe auflaminiert ist, wobei also die Kunststoffschicht die Verbundschicht zweier Glasscheiben bildet, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Hier ist es dann besonders zweckmäßig, vor Beginn der thermischen Behandlung Einrichtungen, wie z.B. Keile oder Spreizelemente, in die Kunststoffschicht einzubringen, beispielsweise randseitig einzudrücken, die die Glasscheiben auf Abstand halten. Das Verfahren ist aber auch geeignet zur Behandlung von Abstandhalter aufweisenden Isolierglasscheiben.

Eine bevorzugte Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt einen beheizbaren Gestellofen, der mindestens eine Gaszuführung für das Zusetzen von Gasen zur Gasatmosphäre und mindestens eine Gasabsaugeinrichtung mit einer Einrichtung zum Nachverbrennen der Abgase aufweist. Zur Homogenisierung der Gasatmosphäre können mehrere Gaszuführungen zum Zuführen von Gasen an

voneinander beabstandeten Stellen des Gestellofens vorgesehen sein. Energetisch besonders günstig kann gearbeitet werden, wenn eine Rückführeinrichtung für die bei der Nachverbrennung entstehende Abwärme in den Gestellofen vorgesehen ist. Eine Vorrichtung, mit der das Verfahren gemäß der Erfindung kontinuierlich gefahren werden kann, umfaßt ein endlos laufendes, warmfestes Transportband für die zu behandelnden Verbundglasscheiben, das durch eine Anzahl von Ofensegmenten geführt ist, wobei in den Ofensegmenten unterschiedliche Gasatmosphären und/oder Temperaturen einstellbar sind.

Im folgenden soll die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung sowie anhand von Beispielen erläutert werden.

Es zeigt

Figur 1 den Temperaturverlauf an einer gemäß der Erfindung thermisch behandelten Verbundglasscheibe für die Aufheiz-, Halte- und Abkühlphase,

Figur 2 den Reaktionsumsatz (Zersetzung/Verdampfung) des Kunststoffes der Kunststoffschicht einer Verbundglasscheibe unter bestimmten Reaktionsbedingungen

Figur 3 unterschiedliche Verläufe des Partialdruckes eines für das Verfahren eingesetzten Oxidationsmittels in der Gasatmosphäre.

Beispiel 1

Eine als photovoltaisches Solarmodul ausgebildete Verbundglasscheibe mit den Abmessungen 40 x 40 cm² bestand aus einer 4 mm dicken Abdeckscheibe aus eisenarmem Kalknatronsilikatglas, einer ebenfalls 4 mm dicken Trägerscheibe aus Kalknatronsilikatglas, sowie zwischen den Glasscheiben einer als Verbundschicht dienenden, 2 mm dicken Kunststoffschicht. Die Kunststoffschicht war durch Eingießen und anschließendes Aushärten einer Monomermischung auf Acrylatbasis mit einem Acrylatanteil von mehr als 80 Gew.% hergestellt worden, wobei in die Kunststoffschicht vier Solarzellen aus polykristallinem Silizium eingebettet worden waren. Die fertige Verbundglasscheibe wurde waagrecht in ein Stahlgestell eingesetzt und in einen Umluftofen eingebracht. In den freiliegenden Rand der Kunststoffschicht wurden voneinander beabstandet mehrere Metallkeile als Abstandhalter eingetrieben. In einem anderen Versuch wurden Haken eingesetzt, die mit kontrollierter Zugkraft belastet wurden und somit die Glasscheiben während der thermischen Behandlung voneinander getrennt hielten.

Die zunächst auf Raumtemperatur befindliche Verbundglasscheibe wurde in dem Ofen in Luft mit einer überwiegend konstanten Aufheizrate von 5°C/min auf eine Endtemperatur von 550°C aufgeheizt und bei die-

ser Temperatur etwa 30 min g halten. Das Abkühlen auf eine Temperatur nahe Raumtemperatur erfolgte mit einer überwiegend konstanten Abkühlrate mit einem Betrag von 3°C/min. Der Temperatur/Zeit-Verlauf an der Glasscheib ist aus Figur 1 ersichtlich. Man erhielt unversehrte, vollständig von der Kunststoffschicht befreite Glasscheiben, unzerstörte Solarzellen und verzündete Kupferverbinder als Verfahrensprodukte nebeneinander. Die Solarzellen wurden einem in der Halbleitertechnologie üblichen Waferreinigungsprozeß, der aus einer Folge von Ätzschritten mit sauren und alkalischen Medien besteht, unterzogen. Man erhielt Silizium-Wafer, die ohne nennenswerten Qualitätsverlust wieder zu Solarzellen verarbeitet werden konnten.

Beispiel 2

Zwei photovoltaische Solarmodule des gleichen Aufbaus wie in Beispiel 1, bei der jedoch die Kunststoffschicht aus einer 2 mm dicken, aus einer Monomermischung mit ca. 78 Gew.-% n-Butylacrylat gebildeten Schicht bestand, wurden in einem gasdichten Kammerofen gemäß dem Temperatur/Zeit-Verlauf nach Fig. 1 behandelt.

In der Aufheizphase begann oberhalb von etwa 300°C eine exotherme Reaktion der Kunststoffschicht mit dem als Oxidationsmittel wirkenden Sauerstoff der Luft als Oxidationsmittel, wie dies aus der Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Reaktionsumsatzes (prozentualer Anteil des bereits zersetzten/verdampften Kunststoffs) in Fig. 2 ersichtlich ist. Zum Schutz vor einem unerwünschten oxidativen Angriff auf die Solarzellen und die metallischen Verbinder wurde durch die Zugabe von Stickstoff als Inertgas der Sauerstoffanteil in der Gasatmosphäre auf unter 5 Vol.-% vermindert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert. Kurz vor Erreichen der angestrebten Endtemperatur war bereits ein hoher Volumenanteil (etwa 95 Vol.-%) der Kunststoffschicht zersetzt (verbrannt) bzw. verdampft. Zur Vervollständigung der Entfernung der Kunststoffschicht wurde der Sauerstoffanteil in der Gasatmosphäre bis zum Erreichen der Endtemperatur durch Zufuhr von Luft wieder erhöht. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes in der Gasatmosphäre bei diesem Beispiel ist in Fig. 3 als durchgezogene Linie dargestellt. Die verbliebenen Komponenten der Verbundglasscheiben wurden im Anschluß an die etwa eine halbe Stunde dauernde Haltephase durch Zugabe von kalter Luft langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Sind die metallischen Komponenten und Halbleiterwerkstoffe in der zu behandelnden Verbundglasscheibe sehr oxidationsempfindlich, so kann in der Haltephase und/oder der Abkühlphase auch mit einer Gasatmosphäre mit reduziertem Gehalt an Oxidationsmittel gearbeitet werden. Hierzu kann der Gasatmosphäre beispielsweise ein Reduktionsmittel wie Wasserstoff zugesetzt werden, so daß letztlich in einer im wesentlichen Stickstoff enthaltenden Gasatmosphäre auf

Raumtemperatur abgekühlt wird. Die g strichelte Kurve in Figur 3 zeigt den Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes in der Gasatmosphäre für die Haltephase und die Abkühlphase bei dem geschilderten Verfahren.

Beispiel 3

Eine als photovoltaisches Solarmodul ausgebildete Verbundglasscheibe mit den Abmessungen 20 x 30 cm² bestand aus einer 3 mm dicken Abdeckscheibe aus eisenarmem Kalknatronsilikatglas, einer beidseitig mit Polyvinylfluorid beschichteten Polyesterfolie mit einer Gesamtdicke von 0,2 mm als Trägerschicht, sowie einer als Verbundschicht zwischen Glasscheibe und Polyesterfolie dienenden, 2 mm dicken Ethylenvinylacetat-Copolymer-Folie, in der vier Solarzellen aus monokristallinem Silizium eingebettet waren. Die Verbundglasscheibe wurde mit der Trägerschicht nach oben waagrecht in einen Kammerofen eingebracht. Sie wurde mit einer im wesentlichen konstanten Aufheizrate von 10°C/min in Luft auf eine Endtemperatur von etwa 500°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 40 min gehalten. Es schloß sich eine Abkühlung mit einer Abkühlrate mit einem Betrag von 5°C/min zunächst auf 120°C an, der eine zusätzliche Haltephase von ca. 5 min auf dieser Temperatur folgte. Die anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit der gleichen Abkühlrate wie zuvor.

Die Kunststoffanteile der Verbundglasscheibe waren nach Beendigung der thermischen Behandlung vollständig verbrannt. Auf der unversehrten Glasscheibe lagen die intakten Solarzellen und die Verbinder. Die Solarzellen konnten wie in Beispiel 1 erfolgreich zur Wiederverwertung weiterbehandelt werden.

Beispiel 4

Eine als photovoltaisches Solarmodul ausgebildete Verbundglasscheibe mit den Abmessungen 40 x 40 cm² bestand aus einer 3 mm dicken Abdeckscheibe aus Kalknatronsilikatglas, die auf einer Seite mit Dünnschicht-Solarzellen aus Silizium beschichtet war. Auf die Solarzellenschicht war eine 4 mm dicke, aus einer Monomermischung mit ca. 78 Gew.-% n-Butylacrylatanteil gebildete Kunststoffschicht als Verbundschicht zu einer 4 mm dicken Trägerscheibe aus Kalknatronsilikatglas aufgetragen. Die Verbundglasscheibe war mit einer Randversiegelung aus Silikon versehen. Sie wurde vor Beginn der Behandlung mit einem vom Rand her in die Kunststoffschicht eingedrückten, unter Vorspannung gehaltenen Abstandhalter versehen. Mit fortschreitendem Verbrennen der Kunststoffschicht drang der Abstandhalter weiter in die Kunststoffschicht ein und sorgte so für eine zunehmenden Beabstandung zwischen der Abdeckscheibe und der Trägerscheibe, was das vollständige Beseitigen des Kunststoffes begünstigte. Ansonsten entsprachen die Versuchsbedingungen denen des Beispiels 1.

Nach dem Abschluß des Verfahrens lagen die unversehrten Glasscheiben getrennt voneinander vor. Die Dünnschicht-Solarzellen waren vollständig oxidiert. Auf den Glasscheiben blieb eine lockere, dünne Oxidschicht zurück, die jedoch die Einschmelzbarkeit des Glases und seine Wiederverwendung nicht beeinträchtigte.

Bei der industriellen Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Batch-Betrieb und im kontinuierlichen Betrieb gearbeitet werden. Für den Batch-Betrieb ist besonders ein beheizbarer Gestell-ofen geeignet, der mindestens eine Gaszuführung für das Zusetzen von Gasen zur Gasatmosphäre und mindestens eine Gasabsaugeinrichtung aufweist, wobei das Abgas gegebenenfalls katalytisch nachverbrannt wird. Es werden bevorzugt warmfeste Stahlgestelle mit Stahlmatten-Auflagern eingesetzt, die unterschiedlichste Arten von zu behandelnden Verbundglasscheiben aufnehmen können. Es sollten möglichst mehrere Gaszuführungen zum Zuführen von Gasen an voneinander beabstandeten Stellen des Gestellofens vorgesehen sein, damit eine möglichst homogene Gasatmosphäre eingestellt werden kann. Zum kontinuierlichen Betrieb besonders geeignet ist ein Ofen mit einem endlos laufenden, warmfesten Transportband für die Verbundglasscheiben, das durch eine Anzahl von Ofensegmenten geführt ist, wobei in den Ofensegmenten unterschiedliche Gasatmosphären und/oder Temperaturen einstellbar sind.

Die in der Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Trennen der Komponenten einer Verbundglasscheibe, welche zumindest aus einer anorganischen Glasscheibe und einer mit dieser Verbundenen Kunststoffschicht besteht, bei dem die Verbundglasscheibe in einer Gasatmosphäre thermisch behandelt wird, dadurch gekennzeichnet,

- daß die Verbundglasscheibe in einer Aufheizphase mit einer maximal 50°C/min betragenden Aufheizrate auf eine Endtemperatur von mindestens 300°C aufgeheizt wird;

- und daß die Verbundglasscheibe in einer Haltephase auf der Endtemperatur gehalten wird,

bis die Kunststoffschicht im wesentlichen thermisch zersetzt und/oder verdampft ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundglasscheibe auf eine Endtemperatur von mindestens 600°C aufgeheizt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizrate maximal 30°C/min, vorzugsweise maximal 5°C/min, beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltephase eine Dauer von mindestens 5 min hat.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aufheizphase zum überwiegenden Teil eine konstante Aufheizrate eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aufheizphase mindestens eine zusätzliche Haltephase mit im wesentlichen konstanter Temperatur vorgesehen wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Haltephase das Abkühlen der verbleibenden Komponenten der Verbundglasscheibe mit einer Abkühlrate erfolgt, deren Betrag 50°C/min nicht überschreitet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrag der Abkühlrate 30°C/min, vorzugsweise 5°C/min, nicht überschreitet.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung der Verbundglasscheibe zumindest in der Aufheizphase und in der Haltephase in einer ein Oxidationsmittel für die Kunststoffschicht enthaltenden Gasatmosphäre erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Gasatmosphäre überwiegend Luft eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasatmosphäre mindestens eines der Gase O₂, CO₂, H₂O, SO₂, SO₃, O₃, NO₂ oder Cl₂ zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasatmosphäre ein Inertgas, wie N₂ oder Ar, zugesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aufheizphase und/oder in der Haltephase der Anteil an Oxidationsmittel in der Gasatmosphäre zur Begrenzung exothermer Reaktionen zeitweise reduziert wird. 5
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasatmosphäre während der thermischen Behandlung der Verbundglasscheibe eine Gasmischung zugeführt wird, die mindestens ein Oxidationsmittel mit einem Anteil von 1 - 30 Vol.% und mindestens ein Inertgas mit einem Anteil von 70 - 99 Vol.% enthält. 10
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung der Verbundglasscheibe zumindest zeitweise bei Unterdruck erfolgt. 15
16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest in der Aufheizphase ein die Zersetzung der Kunststoffschicht unterstützendes Reaktionshilfsmittel eingesetzt wird. 20
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionshilfsmittel eine sauer oder alkalisch wirkende Verbindung, insbesondere SO_2 , AlCl_3 , NH_3 oder CaO , eingesetzt wird. 25
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionshilfsmittel vor der Aufheizphase auf freiliegende Bereiche der Kunststoffschicht aufgetragen wird. 30
19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionshilfsmittel der Gasatmosphäre als flüchtige Verbindung in einer Gasmischung zugesetzt wird. 35
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Reaktionshilfsmittels in der der Gasatmosphäre zugeführten Gasmischung 0,01 - 5 Vol.% beträgt. 40
21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an der Verbundglasscheibe vor Beginn der Aufheizphase Einrichtungen zur mechanischen Separierung der einzelnen Komponenten der Verbundglasscheibe angebracht werden, insbesondere am Rand in die Kunststoffschicht eingedrückt werden. 45
22. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben, die mindestens eine Glasscheibe aus Kalknatronsilikatglas oder Borosilikatglas aufweisen. 50
23. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben mit mindestens einer Kunststoffschicht, welche im wesentlichen aus aliphatischen oder aromatischen Polyurethanen, Polyvinylbutyral, Ethylvinylacetat, Acrylsäurederivaten wie n-Butylacrylat, Epoxiden, Silikonen oder Gemischen daraus besteht. 55
24. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben, welche als weitere Komponenten elektrische Einrichtungen wie Antennenelemente, Heizelemente, Alarmgeber und/oder Solarenergie-Umwandlungselemente, enthalten.
25. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben, welche als weitere Komponenten auf und/oder in der Kunststoffschicht angeordnete Solarzellen aufweisen, wobei die Solarzellen insbesondere aus Silizium, Kupfer-Indium-Diselenid, Galliumarsenid oder Cadmiumtellurid bestehen.
26. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur thermischen Behandlung von Verbundglasscheiben, bei denen mit der Kunststoffschicht als weitere Komponente mindestens eine weitere Glasscheibe verbunden ist, insbesondere zur thermischen Behandlung von Abstandhalter aufweisenden Isolierglasscheiben oder von Verbundsicherheitsglasscheiben.
27. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 26, mit einem beheizbaren Gestellofen, der mindestens eine Gaszuführung für das Zusetzen von Gasen zur Gasatmosphäre und mindestens eine Gasabsaug-einrichtung mit einer Einrichtung zum Nachverbrennen der Abgase aufweist. 35
28. Vorrichtung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Gaszuführungen zum Zuführen von Gasen an voneinander beabstandeten Stellen des Gestellofens vorgesehen sind. 40
29. Vorrichtung nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rückführeinrichtung für die bei der Nachverbrennung entstehende Abwärme in den Gestellofen vorgesehen ist. 45
30. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 26, mit einem endlos laufenden, warmfesten Transportband für die Verbundglasscheiben, das durch eine Anzahl von Ofensegmenten geführt ist, wobei in den Ofensegmenten unterschiedliche Gasatmosphären 50

und/oder Temperaturen einstellbar sind.

5

10

15

20

25

30

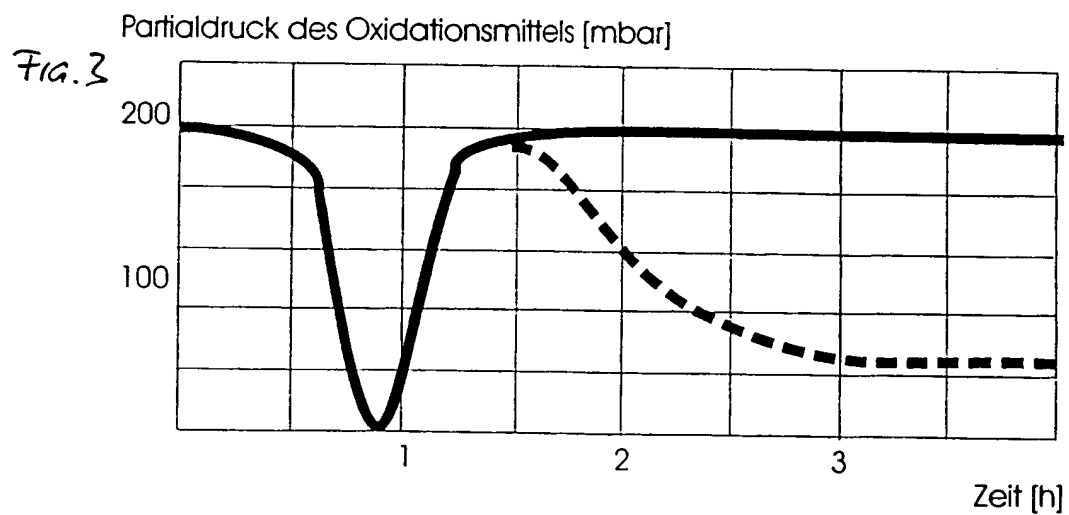
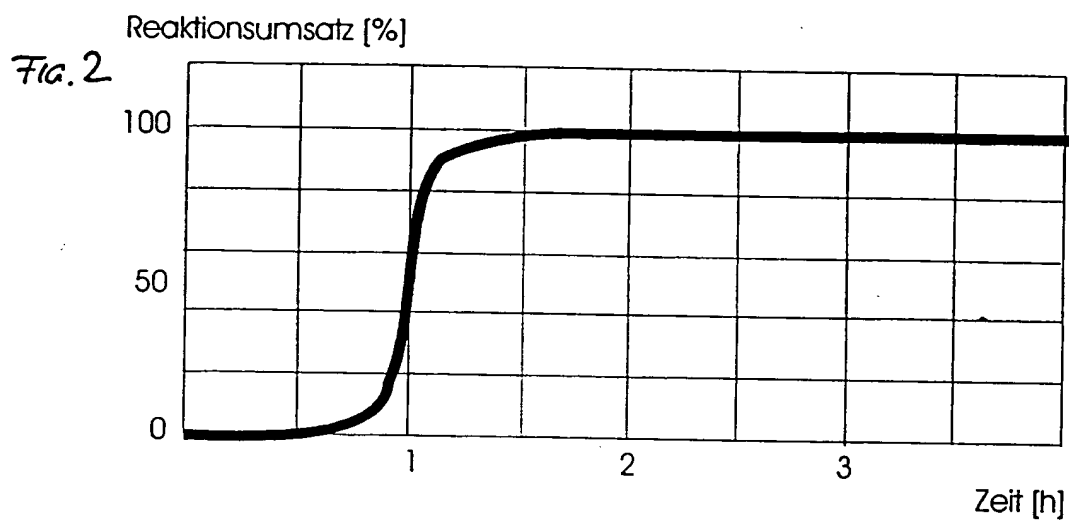
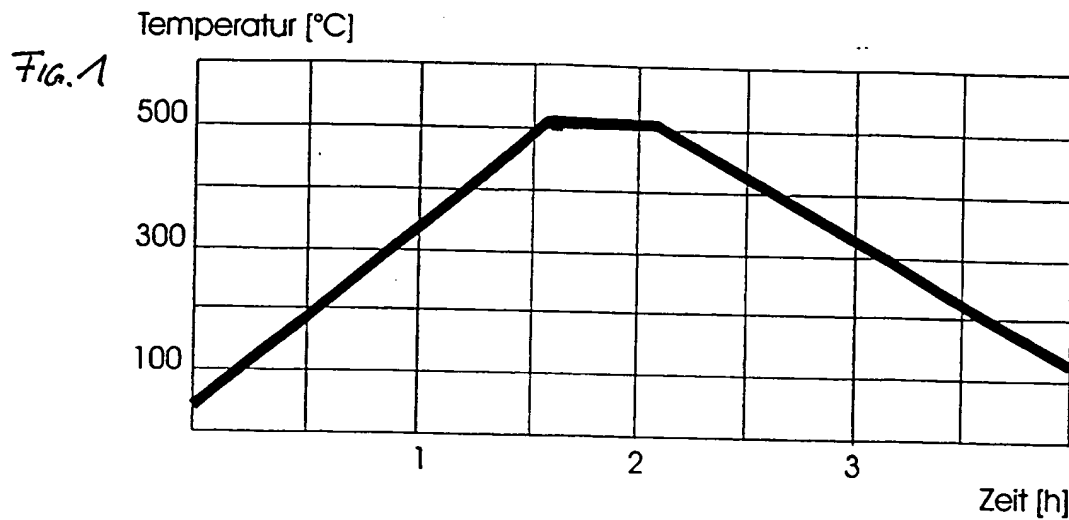
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 3527

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 205 (C-1051), 22. April 1993 & JP 04 349152 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 3. Dezember 1992 * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 50 * ---	1,2,9, 10,23	B32B35/00 B09B5/00
Y	EP 0 648 829 A (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19. April 1995 * Ansprüche 1-5; Abbildung 1 * ---	27-30	
A		9-11	
Y	US 4 738 753 A (RENZO CORATO ET AL) 19. April 1988 * Spalte 3, Absatz 1; Abbildung 1 * ---	27-30	
D,A	DE 44 18 573 C (JÖRG WINFURTNER) 22. Februar 1996 * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B32B B29C B29B B03B B09B C03C F27B F23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. November 1998	Prüfer Van Nieuwenhuize, 0
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)